

**ANTIBACTERIAL NONWOVEN FABRIC**

**Publication number:** JP5057002

**Publication date:** 1993-03-09

**Inventor:** SUGIURA KOJI; TAKAGI OSAMU; KATO HIDEKI

**Applicant:** TOA GOSEI CHEM IND

**Classification:**

**- international:** **A61L2/16; A61L9/01; D04H1/40; D04H1/42; A61L2/16; A61L9/01; D04H1/40; D04H1/42; (IPC1-7): A61L2/16; A61L9/01; D04H1/40; D04H1/42**

**- European:**

**Application number:** JP19910244274 19910830

**Priority number(s):** JP19910244274 19910830

**Report a data error here**

**Abstract of JP5057002**

**PURPOSE:**To improve the persistence of an antibacterial, antifungus and anti- alga effect by holding an antibacterial material comprising a phosphate compound expressed by a specific general formula. **CONSTITUTION:**A phosphate compound expressed by the general formula I is held in a nonwoven fabric such as nylon cloth. In the formula I, M<1> is one type of a metal ion selected from silver, copper, zinc, mercury, lead, iron, cobalt, nickel, manganese, arsenic, antimony, bismuth, cadmium and chromium. Also, A stands for one of an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion, ammonium ion and hydrogen ion, and M<2> stands for a quadrivalent metal. Furthermore, the (n) stands for a value between 0 and 6, both inclusive, and (a) and (b) stand for positive numbers. The (c) and (d) have a relationship where (c)= 2 and (d)= 3 when la+mb= 1, and (c)= 1 and (d)= 2 when la+ mb= 2, where la is a valence for M<1> and (m) is a valence for A.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-57002

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 3 月 9 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 2/16	A	7108-4C		
9/01	L	7108-4C		
D 0 4 H 1/40	Z	7199-3B		
1/42	Z	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

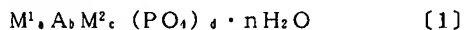
(21) 出願番号	特願平3-244274	(71) 出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目 14 番 1 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 8 月 30 日	(72) 発明者	杉浦 晃治 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	高木 修 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	加藤 秀樹 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 抗菌性不織布

(57) 【要約】

【目的】 化学的及び物理的に安定な抗菌剤を保持する不織布からなり、変色を起こさず、長期にわたって永続的に抗菌、防かび及び防藻効果を有する抗菌性不織布を提供する。

【構成】 下記一般式〔1〕で示される抗菌剤を保持する抗菌性不織布。

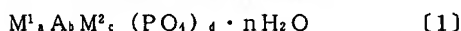


(M<sup>1</sup> は抗菌性金属イオンであり、A はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも 1 種のイオンであり、M<sup>2</sup> は 4 価金属であり、n は 0 ≤ n ≤ 6 を満たす数であり、a 及び b はいずれも正数であり、c 及び d は 1 a + m b = 1 の時、c = 2、d = 3、1 a + m b = 2 の時、c = 1、d = 2 である。但し、l は M<sup>1</sup> の価数であり、m は A の価数である。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される抗菌剤を保持することを特徴とする抗菌性不織布。



(M<sup>1</sup>は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、M<sup>2</sup>は4価金属であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数であり、a及びbはいずれも正数であり、c及びdは1a + mb = 1の時、c = 2、d = 3、1a + mb = 2の時、c = 1、d = 2である。但し、lはM<sup>1</sup>の価数であり、mはAの価数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を有する特定のリン酸塩系化合物と不織布とからなる抗菌性不織布に関する。更に詳しくは、長期にわたり安定して抗菌効果を発揮させることができる抗菌性不織布に関するものであり、高い衛生管理が要求される医療用品や食品製品等の包材やエアフィルター或いは水の濾過等の各種フィルターとして用いることにより、空気の殺菌処理又は水の殺菌処理を行う等、様々な用途に利用できる抗菌性不織布に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】不織布は安価であり、強度が強く、しかも濾過性が高いため、様々な包材やフィルターとして用いられている。近年、フィルターとして用いる不織布にかびや細菌類が繁殖するのを防止するため、TBZやコルガサンなどの有機系殺菌剤や銀イオン等の抗菌性金属イオンを担持させたゼオライト等の無機系抗菌剤を保持させた不織布が提案されている(特開平2-21916)。無機系抗菌剤は有機系殺菌剤と比べて安全性が高いうえ、揮発及び分解等を起こしにくいため、抗菌効果の持続性に優れ、しかも耐熱性にも優れる特徴を有している。このため、フィルター等、抗菌効果の持続性及び耐熱性が要求される場合、無機系抗菌剤を不織布に保持させることは有効である。しかし、ゼオライト系抗菌剤は抗菌性成分として含有される金属の反応性が高く、不織布を構成する繊維を変色させるという問題がある他、ゼオライトの骨格構造が弱いので抗菌性金属イオンを安定に担持できず、例えば、弱酸性の溶液と接触した場合容易に抗菌性金属イオンを溶出してしまい、永続的に抗菌効果を発揮させることができないという問題がある。また、該ゼオライト系抗菌剤は粒径が平均で数μm、最大では数十から百μmを越えるものもあるため、繊維中に抗菌剤を練り込むと繊維の強度が小さくなり、不織布を構成する繊維を紡糸する際に、細い繊維において特に

2

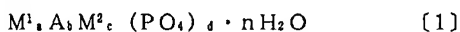
顕著に現れる糸切れや抗菌剤の脱落という問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は化学的及び物理的に安定な抗菌剤を保持する不織布からなり、変色を起こさず、少量の抗菌剤を使用して効果的に抗菌性を発揮し、しかも厳しい条件下においても長期にわたって永続的に抗菌、防かび及び防藻効果を有する抗菌性不織布を提供することを課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、銀イオン等の抗菌性を有する金属イオンを担持させた特定のリン酸塩を保持した不織布が経時的に変色等を起こさず、かつ少量の抗菌剤で厳しい環境下において永続的に抗菌、防かび及び防藻効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記一般式〔1〕で示される化合物を保持することを特徴とする抗菌性不織布である。

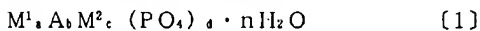


(M<sup>1</sup>は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、M<sup>2</sup>は4価金属であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数であり、a及びbはいずれも正数であり、c及びdは1a + mb = 1の時、c = 2、d = 3、1a + mb = 2の時、c = 1、d = 2である。但し、lはM<sup>1</sup>の価数であり、mはAの価数である。)

## 【0005】以下、本発明について詳細に説明する。

## ○リン酸塩系化合物

本発明において抗菌剤として用いる化合物は、下記一般式〔1〕で示されるリン酸塩系化合物である。



(M<sup>1</sup>は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、M<sup>2</sup>は4価金属であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数であり、a及びbはいずれも正数であり、c及びdは1a + mb = 1の時、c = 2、d = 3、1a + mb = 2の時、c = 1、d = 2である。但し、lはM<sup>1</sup>の価数であり、mはAの価数である。)

【0006】上記一般式〔1〕で示される化合物は、1a + mb = 1の時、c = 2、d = 3の各係数を有する、アモルファス又は空間群R3cに属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物であ

3

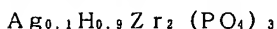
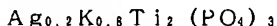
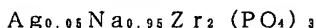
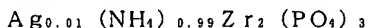
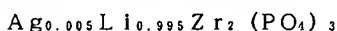
り、 $1a + mb = 2$ の時、 $c = 1$ 、 $d = 2$ の各係数を有する、アモルファス又は各構成イオンが層状構造を作る化合物である。本発明に用いるリン酸塩系化合物としては、容易に微粒子状として得ることができる点及び日光に暴露したときの変色が少なく耐候性に優れることから、 $1a + mb = 1$ 及び $c = 2$ 、 $d = 3$ の各係数を有する、3次元網目状構造を有する結晶性化合物が好ましい。

【0007】上記一般式〔1〕における $M^1$ は、いずれも防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属として知られたものであり、これらの中で銀は、安全性の他、防かび、抗菌性及び防藻性を顕著に高めることができる金属として特に有効である。

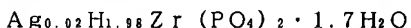
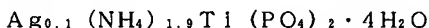
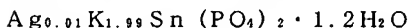
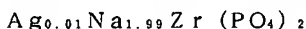
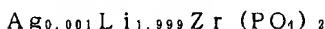
【0008】上記一般式〔1〕におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

【0009】上記一般式〔1〕における $M^2$ は、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウムは特に好ましい4価金属である。

【0010】上記一般式〔1〕のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。



及び化合物1モル当たりの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式におけるAgの一部又は全部をZn、Mn、Ni、Pb、Hg、Sn、又はCuと置換した化合物、



及び化合物1モル当たりの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式におけるAgの一部又は全部をZn、Mn、Ni、Pb、Hg、Sn、又はCuと置換した化合物。

【0011】本発明に用いるリン酸塩系化合物の平均粒径は、不織布中に均一に分散させるため、 $1\mu m$ 以下が好ましい。

4

【0012】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法として、焼成法、湿式法及び水熱法等、公知の方法はいずれも採用できるが、経済性がよく高純度で結晶性のよい微粒子状のリン酸ジルコニウムを合成するには水熱法が最も適している。具体的合成法として水熱法による方法を以下に例示する。硫酸ジルコニウムの水溶液に、攪拌しながら磷酸二水素アンモニウムを徐々に加え、沈澱物を生成する。その後、苛性ソーダ水溶液にて反応液のpH値を2に調整し、 $130^\circ C$ に保持した密閉容器中、飽和蒸気圧下で32時間沈澱物を加熱した後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、結晶質リン酸ジルコニウム $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ を得る。さらに、この結晶質リン酸ジルコニウムを適当な濃度の硝酸銀水溶液に加え、攪拌することにより、平均粒径が $1\mu m$ 以下の抗菌性リン酸塩 $Ag_x(NH_4)_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$ を得る(xは1未満の正数である。)

【0013】なお、一般式〔1〕におけるaの値は、抗菌性金属イオンを担持させるための水溶液における抗菌性金属イオンの濃度、及び抗菌性金属イオンを担持させる化合物をその水溶液に浸漬する時間又は温度等を調整することにより、必要とする特性及び使用条件等に応じて、適宜調整することができる。

【0014】一般式〔1〕におけるaの値は、極めて小さい場合でも防かび及び抗菌性を発揮させることができるが、0.001未満であると長時間防かび及び抗菌性を発揮させることが困難となる恐れがあることと、経済性をも考慮すると、0.01以上かつ0.5以下の値とすることが好ましい。

【0015】本発明で用いるリン酸塩系化合物は熱及び光の暴露に対して安定であり、 $500^\circ C$ 以上、場合によっては $800^\circ C$ での加熱後であっても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。又、液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。このように本発明で用いるリン酸塩系化合物は化学的及び物理的に安定であるため、食品工業や医療の分野で使用しても安全性は非常に高い。又、本発明の抗菌性不織布は、その製造工程や保存、さらには使用時において、従来の抗菌性不織布のように加熱温度或いは遮光等の制約をうけることがない。

【0016】また、本発明で用いるリン酸塩系化合物は、平均粒径 $1\mu m$ 以下で、狭い粒度分布を有する微粒子状として容易に得ることができるため、リン酸塩系化合物を繊維中に含有させても、紡糸による糸切れの問題や繊維を形成する樹脂に混合する際の分散性の問題が生じない。又、バインダーを用いて不織布の繊維表面にリン酸塩系化合物を付着させる場合にも、樹脂中に均一にかつ強固に保持されるので、摩擦等の物理的要因によるリン酸塩系化合物粒子の脱落は極めて少ない。不織布は強度が強いことが通常特徴となっているため、その使用

状況は厳しいものがある。そのため、摩擦等による粒子の脱落に留意することはもちろん、例えば、水フィルターへの利用を考えると、溶出性についても問題となる。無機系抗菌剤は有機溶剤には溶けにくい、酸性水溶液には若干溶解することがある。成分である抗菌性金属が溶出する場合には抗菌効果の減少や寿命が問題となるが、本発明で用いる抗菌剤は耐酸性が強く酸性溶液にも溶解しない特徴を有しているため抗菌効果の持続性が高い。

#### 【0017】○不織布

本発明に用いられる不織布の原料繊維の材質には特に制限はなく、具体的には例えばナイロン、アクリル、レーヨン、ポリエステル、セルロースエステル、ビニロン、ポリプロピレン等の合成繊維、天然繊維の他、無機繊維であるガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維等を用いることができる。これらの材質は特に限定されず、不織布の使用状況により適宜選択することができる。例えば、抗菌効果を高度に発揮させようとする場合、親水性の高いレーヨン、ビニロン等は好ましく、吸水性の高い樹脂であるレーヨンは、特に好ましい。また、透湿性や耐薬品性等が要求される場合には、ポリプロピレン不織布が好ましい。

#### 【0018】○不織布の調製方法

不織布の製法は限定されず、乾式法又は湿式法等の公知の方法はいずれも採用でき、具体的には、例えばニードルパンチ機を用いて繊維同士を絡ませたり、糸を用いて縫止める等の機械的接結方法、熱、圧力又はバインダーを用いる接着方法等が挙げられる。

【0019】抗菌剤を不織布に保持させる方法には特に制限はなく、例えば不織布の原料繊維を紡糸する段階で常法により予め練りこんだり、抗菌剤を配合したバインダーを用いて原料繊維を接着することにより不織布に加工したり、またできあがった不織布の繊維の表面に、バインダーを用いて抗菌剤を付着させる後加工による方法がある。これらの方法の中では、保持のしやすさ及び少量の抗菌剤で効果を発揮させることができること等により後加工が最も好ましい加工方法である。好ましいバインダーとして、水溶性接着剤、溶剤可溶性接着剤、ビスコース液、水性エマルジョン及び合成樹脂粉末等があるが、これらの中で特に好ましいバインダーは水性エマルジョンであり、抗菌性を効果的に発揮させるため親水性の高い成分よりなるものを用いることが望ましい。

【0020】不織布に対する抗菌剤の添加量は、不織布の材質、多孔率、繊維等の種類や加工法、使用条件等により適宜調整すればよく、例えば、原料繊維の紡糸段階で添加する場合は繊維に対して0.1～10wt%の配

合が適当であり、後加工によりバインダー等を用いて抗菌剤を付着させる場合にはバインダーの固形分に対して10～60wt%を混合し、布状の比較的薄い不織布に対しては0.1g/m<sup>2</sup>程度、厚めの不織布に対しては1g/m<sup>2</sup>程度を付着させれば十分な抗菌効果が得られる。但し、抗菌効果の持続性、速効性又はより強力な効果が得たいときは適宜添加量を増やすこともできる。

【0021】本発明の抗菌性不織布はフィルムや紙等とラミネートして用いることもできる。また、抗菌剤に加えて活性炭等の吸着剤を併用することにより脱臭効果を高めることもできる。

【0022】本発明の抗菌性不織布は防かび、防藻及び抗菌性を必要とする種々の分野で利用することができる。脱臭用途にも用いることができる。具体的な応用用途としては、各種フィルター、カーペット、ワイピングクロス、食品又は医療品等の各種包材、寝具、衣類、紙おむつや生理用品等の吸収性衛生製品、タオル、マスク、靴の中敷、スポーツウエア、各種スポーツ用品、各種詰め物、果物等の輸送の際のクッション、包帯等が挙げられる。

【0023】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【実施例】

##### 参考例「抗菌剤の調製」

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸2水素アンモニウム水溶液をジルコニウムとリンの比が2:3になるように混合することにより沈澱物を生成させ、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを2に調整した後、密封容器に移して水熱状態で150℃、24時間加熱することにより、結晶質リン酸ジルコニウムを得た。上記ようにして得た結晶質リン酸ジルコニウムを硝酸銀の水溶液に添加し、室温で4時間攪拌した後、十分に水洗し、乾燥、粉碎することにより、抗菌剤を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が0.47μmの白色粉末であり、組成はAg<sub>0.013</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>0.987</sub> Zr<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>であった。

##### 【0024】実施例1 「抗菌性不織布の調製」

参考例にて調製した抗菌剤をウレタンエマルジョン系バインダーにその固形分100部当たり30部の割合で配合し、これをレーヨン繊維不織布及びポリプロピレン繊維不織布に塗布することにより、抗菌剤を不織布に付着した抗菌性不織布を得た。上記のようにして得た抗菌性不織布を表1に示す。

#### 【0025】

##### 【表1】

サンプルNo.	不織布	抗菌剤付着量 (g/m <sup>2</sup> )
1	ポリプロピレン	0.1
2	レーヨン	0.1
3	レーヨン	1
4	レーヨン	0

## 【0026】実施例2「抗菌力試験」

実施例1にて得た不織布の抗菌力試験を以下に行った。1枚当りの菌数が $1.04 \sim 1.05$ 個となるように、不織布(5cm×5cm)に大腸菌の菌液を表面に一樣に接種し、接種直後と37℃で6時間保存した後に菌数測定用培地(SCDLP液体培地)にて生残菌を洗いだし、この洗液を試験液とした。試験液について菌数測定用培地による混釈平板培養法(37℃、24時間)により生菌数を測定して、供試品1枚当りの生菌数に換算した。得られた結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

サンプルNo.	作用時間	
	接種直後	37℃、6hr
1	$2.1 \times 10^3$	0
2	$1.9 \times 10$	0
3	0	0
4	$4.4 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$

30

実施例1にて得た不織布を用いて以下のように水処理試験を行った。ビーカーに入れて一週間放置した後、大腸菌を $2 \times 10^2$ 個添加した水道水(100cc)中に不織布(5cm×5cm)を沈めた。25℃で1週間保存し、大腸菌接種2時間後、1日後及び7日後の生菌数を菌数測定用培地による混釈平板培養法により測定した。得られた結果を表3に示す。

【0029】

【表3】

## 【0028】実施例3「水処理試験」

サンプルNo.	時 間		
	2 h r	1 d a y	7 d a y
1	$1.4 \times 10^3$	$9.3 \times 10^2$	$6.1 \times 10^4$
2	$1.1 \times 10$	$2.2 \times 10$	$4.6 \times 10^2$
3	0	0	0
4	$2.4 \times 10^3$	$1.6 \times 10^5$	$7.5 \times 10^6$

## 【0030】

【発明の効果】本発明の抗菌性不織布は、化学的及び物理的に安定な均一微粒子の抗菌剤を保持する不織布からなり、変色を起こさず、少量の抗菌剤使用量で効果的に

抗菌性を発揮し、しかも厳しい条件下においても長期に渡って永続的に抗菌、防かび及び防黴効果を有する材料として極めて有用である。